



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

## PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 255 737 A1

4(51) C 07 F 7/18

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 295 810 7 (22) 31.10.86 (44) 13.04.88

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Sonnek, Georg, Dr. sc. nat.; Raab, Claudia, Dipl.-Chem.; Müller, Gisela; Hamann, Horst, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von SiloxanylalkendiyI-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylenen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von SiloxanylalkendiyI-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylenen, die als Vorprodukte für die Tensidsynthese, als Tenside, aber auch als Zwischenprodukte für die organische Synthese anwendbar sind. Die

SiloxanylalkendiyI-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylene der allgemeinen Formel I, mit

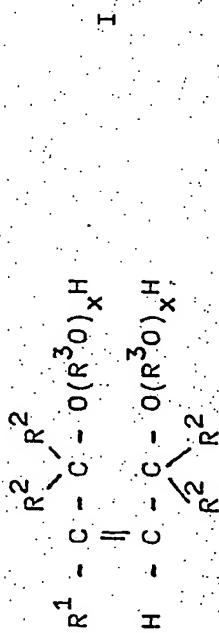
$R^1$  = Organosilyl-, Organosiloxanyl-, Polyorganosiloxanylreste

$R^2$  = Wasserstoff oder kurzkettige Alkylreste

$R^3$  =  $CH_2-CH_2$ - oder  $-CHCH_3-CH_2$ -Gruppen

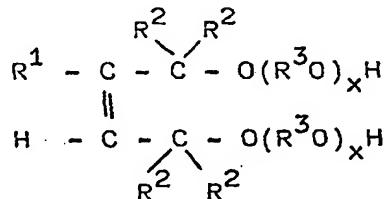
$x$  = 1 bis 50

werden erfindungsgemäß hergestellt, indem Alkindole unter Zusatz eines elektrophilen Katalysators mit Alkylenoxid bei Temperaturen von weniger als 100°C unter Normaldruck und Schutzgasatmosphäre zu AlkindiyI-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylenen umgesetzt und diese in Anwesenheit eines Hydrosilylierungskatalysators mit H-Siloxanen bei 50 bis 150°C zur Reaktion gebracht werden. Formel I



**Patentansprüche:**

Verfahren zur Herstellung von Siloxanylalkendyl-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylenen der allgemeinen Formel I



mit

R<sup>1</sup> = Organosilyl-, Organosiloxanyl-, Polyorganosiloxanylreste

R<sup>2</sup> = Wasserstoff oder kurzketige Alkylreste

R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-Gruppen

x = 1 bis 50

dadurch gekennzeichnet, daß Alkindiole der allgemeinen Formel II,



wobei R<sup>2</sup> oben genannte Bedeutung hat, unter Zusatz von 0,05 bis 5 Ma.-% eines elektrophilen Katalysators im Molverhältnis 1:2 bis 1:100 mit Alkylenoxid durch intensives Vermischen bei einer Reaktionstemperatur von weniger als 100°C, vorzugsweise bei 50°C bis 90°C, unter Normaldruck und Schutzgasatmosphäre zu AlkindiyI-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylenen III



umgesetzt und diese, gegebenenfalls unter Blockierung der endständigen OH-Gruppen und/oder Zusatz eines inerten Lösungsmittels zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches, in Anwesenheit eines hydrosilylierungskatalysators in Mengen von kleinerer als 10<sup>-2</sup> mol/mol Dreifachbindung bei 50°C bis 150°C, vorzugsweise bei 100°C bis 120°C, im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,3 mit H-Siloxanen H-R<sup>1</sup> innerhalb von 1 bis 7 Stunden vollständig zur Reaktion gebracht werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Siloxanylalkendyl-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylenen, die als Vorprodukte für die Tensidsynthese, als Tensid und als Zwischenprodukte für die organische Synthese im allgemeinen eingesetzt werden können.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Siloxanylalkendyl-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylenen ist bisher in der Patentliteratur nicht beschrieben worden.

Vergleichbare Verfahren sind Synthesen zur Herstellung von Siloxanpolyoxyalkylen-Blockpolymeren. Ausgangsstoffe sind hierbei Allylkohol, Alkylenoxide und H-Siloxane. Nachteil dieser Verfahren ist das Arbeiten unter Druck.

Ein weiterer Nachteil solcher Verfahren ist die Durchführung der Reaktion im Überschuß der Polyetherkomponente (DE-AS 1220615, GB 1 376 920, DE-OS 2207 607, DE-OS 17 45 356, DE-OS 17 45 522, DE-AS 1745 355, GB-PS 1 195 235, GB-PS 1341 028, GB-PS 1220 741, US-PS 3 564 037) beziehungsweise Überschuß der H-Siloxan-Komponente (DE-AS 1493 380, GB-PS 1 353 743). In diesem Falle ist eine Abtrennung der nichtumgesetzten Ausgangsverbindungen schwierig beziehungsweise praktisch überhaupt nicht möglich, wodurch der Bruchswert der Reaktionsprodukte erheblich verringert wird. In vielen Fällen sind die oben beschriebenen Herstellungsverfahren für  $\alpha$ -Alkyl- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylen nicht nur durch aufwendige Reinigungsverfahren charakterisiert, sondern sind zusätzlich an teure, komplizierte Druckapparaturen gebunden.

Das trifft auch für die Alkoxylierung von Alkinolen gemäß GB-PS 864 287, DE-AS 2036 278, DE-AS 2241 155, DE-AS 2241 157 und US-PS 3 293 191 zu, die bei Drücken von 5 bis 20 atm und Temperaturen von 50°C bis 200°C in Autoklaven durchgeführt wird. Aufgrund der exothermen Reaktion ist unter diesen Reaktionsbedingungen die Dosierung der Alkylenoxide

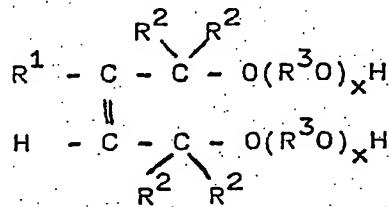
besonders schwierig. Einen zusätzlichen Nachteil dieser Verfahren stellt die Bildung von unerwünschten Polyglykolen und das Vorhandensein von Restmengen an Ausgangsalkinolen dar. Diese Verfahren liefern Additionsprodukte mit nur 1 bis 2 Alkylenoxidgruppen.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Siloxanylalkendiyl-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylene mit möglichst geringem apparativem Aufwand mit hoher Ausbeute und Reinheit herzustellen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aus dem Ziel resultiert die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung der Siloxanylalkendiyl-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylene bei Normaldruck und niedrigen Reaktionstemperaturen ermöglicht. Siloxanylalkendiyl-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylene der allgemeinen Formel I



mit

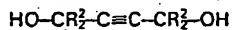
R<sup>1</sup> = Organosilyl-, Organosiloxanyl-, Polyorganosiloxanylreste

R<sup>2</sup> = Wasserstoff oder kurzkettige Alkylreste

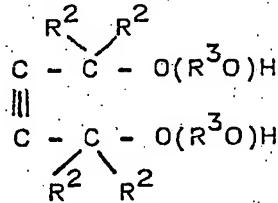
R<sup>3</sup> = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-Gruppen

x = 1 bis 50

werden erfindungsgemäß hergestellt, indem Alkindiole der allgemeinen Formel II



unter Zusatz von 0,05 bis 5 Ma.-% eines elektrophilen Katalysators im Molverhältnis 1:1 bis 1:100 mit Alkylenoxid durch intensives Vermischen unter Inertgasatmosphäre bei Normaldruck und einer Reaktionstemperatur von weniger als 100°C, vorzugsweise 50°C bis 90°C, zu Alkindiyi-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylenen



II

III

umgesetzt und diese, gegebenenfalls unter Blockierung der endständigen OH-Gruppen mit Silylgruppen und/oder Zusatz eines inerten Lösungsmittels zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches, in Anwesenheit eines Hydroxilylierungskatalysators in Mengen von kleiner als 10<sup>-2</sup> mol/mol Dreifachbindung bei 50°C bis 150°C, vorzugsweise bei 100°C bis 120°C, im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,3 mit H-Siloxanen innerhalb von 1 bis 7 Stunden vollständig zur Reaktion gebracht werden.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Siloxanylalkendiyl-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylene ist in einer einfachen Apparatur unter Inertgasatmosphäre durchführbar und verläuft als mehrstufiges Eintopfverfahren.

Die Umsetzung der Alkindiole mit Alkylenoxiden erfolgt mit Hilfe elektrophiler Katalysatoren, von denen insbesondere tertiäre Oxoniumsalze oder Carbeniumsalze geeignet sind.

Die auf diese Weise erhaltenen Alkindiyi-bis- $\omega$ -hydroxy-polyoxyalkylene werden anschließend mit den H-Siloxanen zur Reaktion gebracht, wobei gegebenenfalls zweckmäßig ist, vorher die endständigen Hydroxylgruppen durch Silylierung zu blockieren. Die Silylierung erfolgt vorteilhaft durch Umsetzung mit Trialkylhalogensilanen in Gegenwart von Protonenfängern, wie Pyridin oder Trialkylamin, oder mit Silazanen, vorzugsweise mit Hexamethyldisilazan, im Molverhältnis 1:1 bis 1:3 bei Temperaturen von 20°C bis 70°C.

Zur Umsetzung der Alkindiyi-bis- $\omega$ -hydroxy-beziehungsweise Alkindiyi-bis- $\omega$ -trialkylsilyl-polyoxy-alkylene mit H-Siloxanen wird dem Reaktionsgemisch als Hydroxilylierungskatalysator beispielsweise ein organisches Peroxid, ein Ziegler-Natta-System oder eine Übergangsmetallverbindung, vorzugsweise Hexachloroplatisinsäure, mit einer Konzentration von kleiner als 10<sup>-2</sup> mol/mol Dreifachbindung, zugegeben.

Zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches kann es dabei vorteilhaft sein, in einem inerten Lösungsmittel zu arbeiten:

Die gegebenenfalls mit Silylgruppen blockierten OH-Gruppen werden durch die Behandlung mit Wasser oder Wasser-Alkohol-Gemischen bei Temperaturen von 50°C bis 80°C freigesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einen selektiven Reaktionsverlauf aus. Die entstehende Doppelbindung wird bei der Hydrosilylierungsreaktion nicht angegriffen, so daß keine unerwünschten Nebenprodukte gebildet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Gewinnung reiner Organosiloxanylalkendyl-bis- $\omega$ -hydroxypolyoxyalkylene mit hoher Ausbeute, ohne daß aufwendige Trennoperationen zur Isolierung des Reaktionsproduktes erforderlich sind. Von Vorteil sind weiterhin die niedrigen Reaktionstemperaturen und die Reaktionsdurchführung in Normaldruckapparaturen.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

In einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsvorrichtung und Rückflußkühler versehen ist, werden 86g (1 mol) But-2-in-1,4-diol und 0,43g (0,5 Ma.-%) Triphenylmethyltetrafluoroborat unter Inertgasatmosphäre gegeben. Nach Erwärmen auf 70°C leitet man 440g (10 mol) Ethylenoxid ein. Die Einleitungsgeschwindigkeit wird durch die vollständige Aufnahme in das Reaktionsgemisch bestimmt. Nach ca. 8 Stunden ist die Reaktion beendet. Anschließend tropft man bei 60°C 161g (1 mol) Hexamethyldisilazan so zu, daß die Temperatur nicht über 60°C steigt. Der entstehende Ammoniak wird durch Einleiten von Inertgas entfernt. Zur Vervollständigung der Reaktion röhrt man 5 Stunden nach. Ist der Ammoniak vollständig ausgetrieben, löst man den erhaltenen Silylether in 500ml Toluol, erwärmt auf 110°C und gibt 0,5 ml einer 0,1 molaren Lösung von Hexachloroplatin(IV)-säure in iso-Propanol zu. 222g (1 mol) Heptamethyltrisiloxan werden dem Gemisch so zugesetzt, daß die Temperatur 120°C nicht übersteigt. Nach 5 Stunden hydrolysiert man das Produkt mit 10 ml Wasser sowie 18 ml Methanol bei 70°C bis 80°C, zieht nach beendeter Reaktion die leichtflüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum ab und erhält 682g  $\alpha,\alpha'[2-(1,1,1,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan-3-yl)but-2-en-1,4-diyl]bis[\omega\text{-hydroxypenta(oxyethylen)}]$ . Ausbeute: 99,2% der Theorie

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta_{\text{CH}} = 140,6 \text{ ppm}$   
 $\delta_{\text{CSI}} = 138,6 \text{ ppm}$

##### Beispiel 2

In einer Beispiel 1 analogen Versuchsanordnung werden 86g (1 mol) But-2-en-1,4-diol mit 1,03g (1,2 Ma.-%) Cycloheptatrienyltetrafluoroborat und 880g (20 mol) Ethylenoxid bei 60 bis 80°C in 14 Stunden ethoxyliert. Das Ethoxylat wird in 500 ml Toluol suspendiert und mit 0,7 ml einer 0,1 molaren Lösung von Hexachloroplatin(IV)-säure in iso-Propanol und 222g (1 mol) Heptamethyltrisiloxan so versetzt, daß die Temperatur 120°C nicht übersteigt. Nach 10 Stunden erhält man 1164g  $\alpha,\alpha'[2(1,1,1,3,5,5-Heptamethyltrisiloxan-3-yl)but-2-en-1,4-diyl]bis[\omega\text{-hydroxydeca(oxyethylen)}]$ . Ausbeute: 98% der Theorie

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta_{\text{CH}} = 141,4 \text{ ppm}$   
 $\delta_{\text{CSI}} = 139,1 \text{ ppm}$

##### Beispiel 3

In einer Beispiel 2 analogen Versuchsanordnung werden 86g (1 mol) But-2-in-1,4-diol mit 5,24g (4,5 Ma.-%) Cycloheptatrienyltetrafluoroborat und 1760g (40 mol) Ethylenoxid ethoxyliert. Nach Zugabe von 1 ml der beschriebenen Katalysatorlösung versetzt man bei 120°C mit 500g eines Methyl-H-Polysiloxans mit 0,2% SiH-Anteil. Man erhält ein  $\alpha,\alpha'(2\text{-Polysiloxanyl-but-2-en-1,4-diyl})bis[\omega\text{-hydroxypoly(oxyethylen)}]$  mit durchschnittlich 20 Ethylenoxideinheiten an jeder OH-Gruppe. Ausbeute: 99,7% der Theorie.

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta_{\text{CH}} = 141,3 \text{ ppm}$   
 $\delta_{\text{CSI}} = 139,0 \text{ ppm}$